

**(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG**

**(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationals Büro**



**(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
6. Juni 2002 (06.06.2002)**

**PCT**

**(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/44103 A1**

**(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>:** C04B 35/50,  
35/48, 35/624, H01M 8/12, C01B 13/18

Eschweiler (DE). **MESCHKE, Frank** [DE/DE]; An der Rottach 13, 87474 Buchenberg (DE). **BASU, Rajendra, Nath** [IN/IN]; Sirsa, block III, Flat 50, 59 Lake Rd., Calcutta 100029 (IN).

**(21) Internationales Aktenzeichen:** PCT/DE01/04497

**(22) Internationales Anmeldedatum:** 27. November 2001 (27.11.2001)

**(74) Gemeinsamer Vertreter:** FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH; 52425 Jülich (DE).

**(25) Einreichungssprache:** Deutsch

**(81) Bestimmungsstaaten (national):** JP, US.

**(26) Veröffentlichungssprache:** Deutsch

**(84) Bestimmungsstaaten (regional):** europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

**(30) Angaben zur Priorität:**  
100 59 280.5 29. November 2000 (29.11.2000) DE

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

**(71) Anmelder** (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH [DE/DE]; Wilhelm-Johnen-Strasse, 52425 Jülich (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

**(72) Erfinder; und**

**(75) Erfinder/Anmelder** (nur für US): TIETZ, Frank [DE/DE]; Dr.-Weyer-Strasse 18, 52428 Jülich (DE). JUNGEN, Wolfgang [DE/DE]; Antoniusstrasse 84, 52249



**(54) Title:** CERAMIC MATERIAL AND THE PRODUCTION THEREOF

**(54) Bezeichnung:** KERAMISCHER WERKSTOFF SOWIE DESSEN HERSTELLUNG

**(57) Abstract:** The invention relates to a method for producing ceramics which sinter extremely well and are electrically conductive. As a result of their characteristics, such as low sinter temperatures, an advantageous perovskite structure and a thermal expansion coefficient that can be adjusted in certain areas, said ceramics are particularly suitable for use as electrically conductive connecting elements in high-temperature fuel cells or piezoceramics.

**(57) Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung sehr gut sinterfähiger und elektrisch leitfähiger Keramiken. Diese sind aufgrund ihrer Eigenschaften, wie niedrige Sintertemperaturen, vorteilhafte Perowskitstruktur und in Bereichen einstellbarer thermischer Anschnittskoeffizient, in besonderer Weise für den Einsatz als elektrisch-leitfähige Verbindungselemente bei Hochtemperatur-Brennstoffzellen oder Piezokeramiken geeignet.

**WO 02/44103 A1**

## B e s c h r e i b u n g

### Keramischer Werkstoff sowie dessen Herstellung

---

#### Technisches Gebiet

Die Erfindung betrifft einen keramischen Werkstoff, insbesondere einen elektrisch leitfähigen keramischen Werkstoff, sowie dessen Herstellung und Verwendung.

5

#### Stand der Technik

Elektrisch leitfähige Keramiken werden typischerweise als Verbindungselemente zwischen Bauteilen eingesetzt. Diese Keramiken gewährleisten einerseits einen elektrischen Kontakt zwischen zwei Bauteilen, mit denen dieses Verbindungselement in Folge eines Fügeprozesses einen innigen stoffschlüssigen Kontakt hat. Andererseits können aus solchen Keramiken elektrische Leitungsbahnen ausgebildet werden, die sich in oder auf einem Bauteil befinden, um entweder infolge des elektrischen Stromes eine physikalisch-chemische Änderung des Bauteils zu induzieren (Aktorfunktion) oder um die Änderungen einer physikalisch-chemischen Eigenschaft des Bauteils in elektrisch messbare Größen umzuwandeln (Sensorfunktion).

10

15

20

Aus der Literatur sind eine Reihe von Herstellungsverfahren bekannt, die zu niedrig sinternden Keramiken führen. Sehr oft werden Synthesemethoden über Sol-Gel-Zwischenprodukte oder nanphasige Pulver herangezogen, um die Sintertemperaturen von Keramiken zu erniedrigen. Solche Verfahren zeichnen sich aber dadurch aus, daß

25

sie sehr teurer (oft metall-organische) Ausgangs- und Hilfsstoffe bedürfen und meist in sehr geringen Mengen hergestellt werden können, siehe z. B. U.S. Patent 4,636,378.

5

Eine andere Methode, niedrig sinternde Keramiken zu erhalten, ist aus EP 0 280 033 B1 bekannt. Dabei werden Fällungsreaktionen über z. B. Hydroxide oder Oxalate durchgeführt. Nachteilig hierbei sind oftmals die sich bildenden Salze, die bei komplexen Zusammensetzungen einerseits zur Entmischung neigen oder, wegen unterschiedlicher Löslichkeitsprodukte der Salze, nur unvollständig ausfallen und damit zu abweichenden Stöchiometrien der Produkte führen. Ein weiterer Nachteil ist oftmals die Verwendung von organischen Lösungs- oder Reinigungsmitteln, die das Herstellungsverfahren verteuern.

Weiterhin ist aus US 3,330,697 ein Herstellungsverfahren für Niobate, Zirkonate und Titanate aus Blei und Erdalkalimetallen bekannt. Dabei werden zunächst in einer Lösung aus Polyhydroxyalkohol und Zitronensäure Verbindungen mit Titan, Zirkonium und Niob mit Blei oder Erdalkalisalzen gemischt. Durch Erwärmung der Lösung werden die organischen Komponenten entfernt. Diese Herstellungsweise wird in der Literatur als Pechini-Methode bezeichnet. Diese Methode ist jedoch, wie in der Patentschrift beschrieben, für niedrig sinternde Keramiken nicht geeignet. Die dort verwendeten Polyhydroxyalkohole haben den Nachteil, daß sie die Stammlösung mit den Kationen und der Zitronensäure bei Erwärmung durch Polymerisation in ein zähflüssiges Harz

umwandeln. Ferner führt der erhöhte Anteil an organischen Hilfsstoffen dazu, daß es in den genannten Beispielen bei weiterer Temperaturerhöhung zu einer spontanen Verbrennung des zähflüssigen Harzes kommt. Eigene  
5 Untersuchungen mit dieser Herstellungsweise, aber auch mit anderen Herstellungsmethoden, die auf unkontrollierbaren Zündungen der Zwischenprodukte basieren, haben gezeigt, daß die Sinterfähigkeit der erhaltenen Keramikpulver sehr eingeschränkt wird. Eine Erwärmung,  
10 wie sie die Verbrennung des Harzes darstellt, ist daher für die Herstellung von niedrig sinternden Keramiken unbedingt zu vermeiden.

#### Aufgabe und Lösung

15 Aufgabe der Erfindung ist es, einen keramischen Werkstoff zu schaffen, der gegenüber dem Stand der Technik eine verbesserte Sinterfähigkeit und eine geringere Sintertemperatur aufweist. Weiterhin soll der keramische Werkstoff gute elektrische Eigenschaften aufweisen.  
20 Ferner ist es die Aufgabe der Erfindung ein Herstellungsverfahren für einen solchen keramischen Werkstoff zu schaffen.

#### Darstellung der Erfindung

25 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren nach Anspruch 1 werden wenigstens zwei verschiedene Metallnitrate oder -karbonate in einer wäßrigen Lösung zusammen mit einem Metallkomplexbildner gelöst, eingeengt und bei niedrigen Temperaturen zu einem Feststoff umgesetzt.

Bei den Metallen handelt es sich um wenigstens ein Metall aus einer ersten Gruppe  $A' = (Y, Sc, Ce, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)$  und wenigstens ein Metall aus einer zweiten Gruppe  $B = (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, W, Sn, Sb, Pb, Bi)$ .

Als Metallkomplexbildner sind dabei alle in Wasser löslichen Komplexbildner geeignet, die die oben aufgeführten Metalle komplexieren können und diese damit als Metallionen in Lösung bringen. Dazu zählen insbesondere die Milchsäure, die Zitronensäure, Zitronensäureester oder auch die Weinsäure. Weiterhin geeignet sind auch andere Polykarbonsäuren, Polyhydroxikarbonsäuren oder Polyaminokarbonsäuren, wie beispielsweise EDTA (Ethylen-diamin-tetra-essigsäure).

Die Lösung aus Metallkomplexbildner und Metallsalzen wird derart erwärmt, daß sich der Metallkomplexbildner zersetzt. Dies kann beispielsweise durch Abspaltung von gasförmigem Kohlenmonoxid oder -dioxid ( $CO, CO_2$ ) oder auch gasförmigen Stickoxiden ( $NO_x$ ) geschehen. Durch die Erwärmung wird gleichzeitig das Wasser der wäßrigen Lösung verdampft, so daß die zunächst gelösten bzw. komplexierten Metallionen einen Feststoff bilden.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahrens wird wenigstens ein weiteres Metall der Gruppe  $A'' = (Mg, Ca, Sr, Ba)$  als Nitrat oder als Karbonat in der wäßrigen Lösung gelöst.

In einer vorteilhaften Ausführungsform des Verfahrens werden die Metallverbindungen in einem vorgegebenen Verhältnis eingesetzt. Dabei entspricht die Stöchio-

metrie der Metalle der einer Keramik mit folgenden Zusammensetzungen:  $\text{ABO}_3$ ,  $\text{A}_2\text{BO}_4$  oder  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ , wobei A für Elemente aus den genannten Gruppen A' und A'' und B für die genannten Elemente der Gruppe B steht.

5

Es hat sich weiterhin als vorteilhaft herausgestellt, wenn bei dem erfindungsgemäßen Verfahren verschiedene Metalle der Gruppe B in unterschiedlichen Verhältnissen eingesetzt werden. Dabei haben sich insbesondere die folgenden Zusammensetzungen als besonders günstig erwiesen:

10

Zusammensetzung:Kurzbezeichnungin Figur 2:

15

a)  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Cr}_{0,1}\text{Co}_{0,6}\text{Cu}_{0,3}\text{O}_3$  LCC-Ab)  $\text{La}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Cr}_{0,1}\text{Co}_{0,6}\text{Cu}_{0,3}\text{O}_4$ c)  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Cr}_{0,1}\text{Co}_{0,3}\text{Cu}_{0,6}\text{O}_3$  LCC-Bd)  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Cr}_{0,1}\text{Co}_{0,5}\text{Bi}_{0,1}\text{Cu}_{0,3}\text{O}_3$  LCC-Ce)  $\text{La}_{0,6}\text{Y}_{0,2}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,3}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$ 

20

f)  $\text{La}_{0,4}\text{Y}_{0,4}\text{Ca}_{0,2}(\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Cu}_{0,1})_{0,9}\text{O}_3$  LCC-Dg)  $\text{La}_{0,75}\text{Bi}_{0,05}\text{Ca}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,4}\text{Cu}_{0,3}\text{O}_3$ h)  $\text{La}(\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Cu}_{0,2})_{0,95}\text{O}_3$  LCC-Ei)  $\text{La}(\text{Mn}_{0,45}\text{Co}_{0,35}\text{Cu}_{0,2})\text{O}_3$  LCC-Fj)  $\text{LaMn}_{0,35}\text{Co}_{0,45}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$ 

25

k)  $\text{LaFe}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_3$ l)  $\text{La}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}(\text{Pb}, \text{Zr}, \text{Ti})_{0,2}\text{Co}_{0,5}\text{Cu}_{0,3}\text{O}_3$ m)  $\text{La}_{0,95}\text{Ca}_{0,05}(\text{Pb}, \text{Zr}, \text{Ti})_{0,2}\text{Co}_{0,5}\text{Cu}_{0,3}\text{O}_3$ n)  $\text{La}(\text{Pb}, \text{Zr}, \text{Ti})_{0,1}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,45}\text{Cu}_{0,15}\text{O}_3$ o)  $\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{Mn}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_3$ 

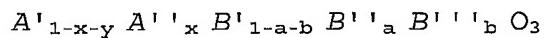
30

p)  $\text{Y}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,4}\text{Ti}_{0,15}\text{Cu}_{0,15}\text{O}_3$

Die unter a) bis k) bezeichneten Zusammensetzungen sind vorteilhaft für die Anwendung in einer Brennstoffzelle geeignet, während die unter l) bis p) beschriebenen Zusammensetzungen vorteilhaft für die Anwendung von  
5 Piezokeramiken sind.

Die Erwärmung der wässrigen Lösung wird insbesondere zunächst langsam durchgeführt, bis der Hauptteil des Wassers verdunstet ist. Anschließend wird die Temperatur  
10 weiter erhöht, insbesondere auf bis zu 700 °C. Bei diesen Temperaturen setzt sich der erfindungsgemäße Werkstoff dann vorteilhaft in einen Perowskiten, bzw. in eine mehrphasige Keramik um, die als Hauptkomponente einen Perowskiten aufweist.  
15

Der erfindungsgemäße keramische Werkstoff nach Anspruch  
8 wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt und weist die folgende Zusammensetzung auf:



20 mit

$A'$  = (Y, Sc, Ce, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)

$A''$  = (Mg, Ca, Sr, Ba)

$B'$  = (Mn, Fe, Co)

$B''$  = (Ti, V, Cr, Ni, Zn, Pb, Sb, W, Zr)

25  $B'''$  = (Cu, Bi)

$x$  = 0 - 0,6                   $y$  = 0 - 0,2

$a$  = 0 - 1                   $b$  = 0 - 0,8

Der Werkstoff ist elektrisch leitfähig und weist regelmäßig eine deutlich verbesserte Sinterfähigkeit auf im Vergleich zu konventionellen Keramiken. Unter einer verbesserten Sinterfähigkeit ist zum einen ein  
30

erniedriger Temperaturbereich für die Sinterung zu verstehen, die im Bereich ab 800 °C und deutlich unterhalb von 1000 °C liegt. Andererseits weisen solche Werkstoffe eine kleinere Korngrößenverteilung auf, als nach dem Stand der Technik für solche Werkstoff bekannt ist. Die typische Größenordnung der Einzelpartikel (Anteil > 80 %) liegt im Bereich von 0,2 bis 7 µm, mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 1 bis 2 µm. Diese kleinen Korngrößen führen regelmäßig zu einer deutlich verbesserten Homogenität der Keramik während des Sintervorgangs.

Weiterhin kann durch geeignete Auswahl der eingesetzten Metalle ein kleiner thermischer Ausdehnungskoeffizient im Bereich von  $1 * 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  bis  $16 * 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , insbesondere zwischen  $3,5 * 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  und  $13 * 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  nahezu beliebig eingestellt werden. Das trifft in besonderer Weise für die Beispielzusammensetzungen l), n) und p) zu.

Das Einstellen des thermischen Ausdehnungskoeffizienten ist besonders dann von Vorteil, wenn der erfindungsgemäße Werkstoff als Verbindungselement entweder bei Hochtemperatur-Brennstoffzellen oder zusammen mit Piezo- oder Dielektrika eingesetzt wird. Deren thermischer Ausdehnungskoeffizient liegt bei Temperaturen zwischen 20 °C und 600 °C in einem Bereich von ca. 3,5 bis  $6,5 * 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Schichten mit solcherweise angepaßten thermischen Ausdehnungskoeffizienten führen dann regelmäßig zu weniger mechanischen Spannungen als bei herkömmlichen Verbindungselementen, wie beispielsweise aus Silber, Palladium oder Platin. Diese weisen im selben Temperaturintervall einen wesentlich größeren Ausdeh-

nungskoeffizienten auf ( $22,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  für Ag,  $13,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  für Pd und  $9,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  für Pt). Ferner enthalten die genannten Beispielzusammensetzungen l), m) und n) Elemente aus Piezo- und Dielektrika, so daß eine sehr gute chemische Kompatibilität und geringe piezo- und dielektrische Eigenschaften regelmäßig eine verbesserte Langzeitstabilität der Keramik gewährleisten.

Vorteilhaft können die erfindungsgemäßen Keramiken z. B. in Piezoelektrika (Aktoren oder Sensoren) eingesetzt werden, die in der Regel aus Bariumtitanat oder Blei-Zirkonium-Titan-Oxid ( $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ , abgekürzt PZT) bestehen. Diese beiden Stoffklassen bestehen, ebenso wie eine vorteilhafte Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Keramik, aus Perowskiten.

Liegt der Werkstoff als Perowskit vor, weist dieser geringe piezoelektrische Eigenschaften auf, so daß während einer mechanischen Beanspruchung eines daraus gefertigten Bauteils geringere Spannungen zwischen einzelnen Komponenten entstehen und somit zu einer längeren Lebensdauer der Bauteile beitragen.

Der erfindungsgemäße Werkstoff ist weiterhin besonders für die Verwendung als elektrisch leitendes Verbindungselement geeignet, insbesondere bei Metall-Metall-, Metall-Keramik- oder Keramik-Keramik-Verbünden.

Ein Verbindungselement aus dem erfindungsgemäßen Werkstoff ist ferner für den Einsatz in Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFC) geeignet, in denen diese Keramiken eine feste Fügung zwischen metallischer bipolarer Platte und der Kathode erzeugen. Diese erfindungsge-

mäßen keramischen Werkstoffe können dabei Edelmetalle, wie Silber, Palladium oder Platin als elektrisch leitfähige Kontakte ersetzen. Hierbei ergibt sich eine Verbesserung des Standes der Technik allein durch geringere Werkstoffpreise.

Vorteilhaft ist, daß die Aufbringung und Fügung zwischen PZT-Keramiken und den erfindungsgemäßen Verbindungswerkstoffen leicht zu realisieren ist. Werden konventionelle PZT-Keramiken verwendet, werden diese im allgemeinen bei etwa 1200 °C gesintert. Ein Fügeprozeß bei 800 - 1000 °C ist somit ohne weiteres zu realisieren. Niedrig sinternde PZT-Keramiken mit Sintertemperaturen unterhalb von 1000 °C lassen sich ferner gemeinsam mit den erfindungsgemäßen Werkstoffen sintern, und es ist möglich, dadurch einen Prozeßschritt, d. h. eine Temperaturbehandlung, zu sparen.

## 20 Figuren und Ausführungsbeispiele

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Figuren und Ausführungsbeispielen näher erläutert. Es zeigt:

Figur 1: Röntgenbeugungsdiagramm eines perowskitischen Keramikpulvers (LCC-A) nach einer Temperaturbehandlung von 3 Stunden bei 900 °C.

Figur 2: Korngrößenverteilung der perowskitischen Keramikpulver.

Figur 3: Sinterkurven von fünf perowskitischen Keramikproben bis 900 °C. Die höchsten Schrumpfungsrationen treten ab etwa 850 °C auf.

Figur 4: Gefüge einer siebgedruckten Kontaktsschicht (LCC-B) nach Sinterung bei 900 °C für 2 Stunden.

Figur 5: Schrumpfungsverhalten von Glaskeramiken bis 5 900 °C (offene Symbole) und einer keramischen Kontaktspaste LCC-B (gefüllte Symbole) unter leichter Druckbelastung zur Simulation eines Brennstoffzellen-Fügeprozesses.

10

Ausführungsbeispiel 1:

Als 1. Ausführungsbeispiel wird die Herstellung einer 100 g Pulvercharge mit der Sollzusammensetzung von La<sub>0,8</sub> Ca<sub>0,2</sub> Cr<sub>0,1</sub> Co<sub>0,6</sub> Cu<sub>0,3</sub> O<sub>3</sub> beschrieben. Als Ausgangssalze wurden folgende Chemikalien eingesetzt:

La( NO<sub>3</sub> )<sub>3</sub> x 6H<sub>2</sub>O = 152,7 g

Ca( NO<sub>3</sub> )<sub>2</sub> x 4H<sub>2</sub>O = 20,8 g

Cr( NO<sub>3</sub> )<sub>3</sub> x 9H<sub>2</sub>O = 17,7 g

Co( NO<sub>3</sub> )<sub>2</sub> x 6H<sub>2</sub>O = 77,0 g

20 Cu( NO<sub>3</sub> )<sub>2</sub> x 3H<sub>2</sub>O = 32,0 g

Zitronensäure-Monohydrat = 170,0 g

Die abgewogenen Salze werden in wenig destilliertem Wasser - nur soviel wie nötig - unter Rühren in ein Quarzgefäß mit flachem Boden gelöst. Nach vollständiger Auflösung der Salze wird die doppelte Molmenge an Zitronensäure hinzugefügt und ebenfalls in Lösung gebracht, um die Kationen zu komplexieren.

30 Die Mischung wird auf einer Heizplatte eingedampft, bis eine viskose Masse entstanden ist. Anschließend wird mit einem Gasbrenner die Temperatur vorsichtig weiter

erhöht, bis eine feste Masse vorliegt. Hierbei kann in dieser Phase die Mischung wegen beginnender Zersetzung der Zitronensäure zu starkem Aufschäumen neigen. Die Mischung wird anschließend in einem Kammerofen bei 5 einer Aufheizrate von 3 K/min für 3 Std. bei 700 °C an Luft kalziniert.

Das so erhaltene Pulver wird anschließend in einer Planetenmühle (PM) gemahlen, um größere Agglomerate zu zerstoßen. Als geeignete Mahlbedingungen für diese 10 Menge an Pulver haben sich 2 Stunden in Ethanol bei 6000 U/min in  $\text{ZrO}_2$ -Mahlbecher und Mahlkugeln Ø 1 cm bewährt.

Es folgen weitere spezielle Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Werkstoffes im Zusammenhang mit möglichen vorteilhaften Einsatzgebieten. 15

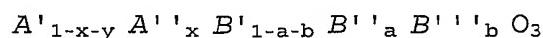
#### Ausführungsbeispiel 2: Verwendung in einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle

Eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle setzt sich im allgemeinen aus folgenden Komponenten zusammen:  
Einem Elektrolyten aus Yttriumoxid-stabilisiertem Zirkoniumoxid (YSZ), einer Kathode aus Lanthanmanganit und 25 einer Anode aus dem Verbundwerkstoff Ni und YSZ.  
Um eine genügend große Leistung zu erzeugen, werden die einzelnen Zellen miteinander seriell zu einem Zellenstapel verschaltet. Als elektrisch verbindendes Bauteil, dem sogenannten Interktor, eignen sich dazu Legierungen auf Fe-Cr-Basis. Mit Hilfe von keramischen 30 Pasten aus den oben beschriebenen Pulvern werden die

einzelnen Zellen miteinander verbunden, um gleichzeitig Fertigungstoleranzen auszugleichen. Hierzu wird der Zellenstapel in einem Fügeprozeß einer Temperaturbehandlung unterzogen, wobei die Pasten aushärten und sich aufgrund von Diffusionsprozessen fest mit den benachbarten Zellenkomponenten verbinden. Die Verbindungselemente besitzen unter den Betriebsbedingungen der Brennstoffzelle hohe elektrische Leitfähigkeit, an die übrigen Zellkomponenten angepaßte thermische Ausdehnungskoeffizienten, chemische Stabilität und Kompatibilität mit den benachbarten Zellenkomponenten, da sie ähnliche chemische Zusammensetzungen aufweisen wie die Kathode.

Während des Fügeprozesses kann, aufgrund der guten Sinterfähigkeit der Verbindungselemente, die Schwindung der sich bildenden Schicht sehr gut an die Schwindung der gleichzeitig sinternden Glaskeramik angepaßt werden, die für die Abdichtung der Gasräume zwischen Anode und Kathode erforderlich ist (siehe Figur 5).

Eine spezielle Ausführungsform des Erfindungsgedankens betrifft daher einen keramischen Werkstoff, welcher als Verbindungsschicht auf den Interktor oder auf die Kathode aufgebracht wird und vorteilhaft folgende chemische Zusammensetzungen besitzt:



mit

- 30         $A'$  = (Y, Sc, Ce, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)  
             $A''$  = (Mg, Ca, Sr, Ba)  
             $B'$  = (Mn, Fe, Co)

$B''$  = (Ti, V, Cr, Ni, Zn, Pb, Sb, W, Zr)

$B'''$  = (Cu, Bi)

$x$  = 0 - 0,6                     $y$  = 0 - 0,2

$a$  = 0 - 1                     $b$  = 0 - 0,8

5

Als besonders günstige Zusammensetzungen haben sich bisher Verbindungen der Zusammensetzungen

$A'_{1-x-y} A''_x Mn_{1-a-b} B'''_a Cu_b O_3$

bewährt, mit

10                     $A'$  = (La, Pr, Nd)

$A''$  = (Ca, Sr)

$B''$  = (Cr, Fe, Co)

$x$  = 0 - 0,4                     $y$  = 0 - 0,1

$a$  = 0 - 0,6                     $b$  = 0,1 - 0,6

15                    Da sich während der Hochtemperaturbeanspruchung an der Grenzschicht zwischen Verbindungselement und Stahl unter anderem auch Chromate, wie  $CaCrO_4$ , bilden, wird der  $A''$ -Anteil möglichst klein, insbesondere  $x = 0$ , gewählt. Diese Auswahl hängt jedoch wesentlich von den erforderlichen Leitfähigkeiten ab, die mit abnehmendem  $A''$ -Anteil ebenfalls abnehmen.

20

Ausführungsbeispiel 3: Verwendung bei Piezokeramiken,

25                    z. B. als Kontaktierung für  
Sensoren und Aktoren.

Für die PZT-Keramiken werden kleinere thermische Ausdehnungskoeffizienten realisiert als für die Anwendung in Hochtemperatur-Brennstoffzellen. Hierfür sind vermehrt Anteile von Y und Cr anzuwenden. Zu hohe Yttrium-Anteile senken allerdings die Leitfähigkeit zu sehr.

30

Dieser Effekt kann durch Erhöhung des A''-Anteils jedoch kompensiert werden.

Die Variationsbreite der Zusammensetzungen kann wie folgt zusammengefaßt werden:

5       $A'_{1-x-y-z} Y_z A''_x Mn_{1-a-b} M'''_a Cu_b O_3$   
mit

$$A' = (La, Pr, Nd)$$

$$A'' = (Ca, Sr, Ba)$$

$$x = 0 - 0,8 \quad y = 0 - 0,05 \quad z = 0,1 - 0,8$$

10 und den Fällen

$$M''' = Cr \quad mit \quad a = 0 - 0,4 \quad b = 0,1 - 0,6$$

$$M''' = Fe \quad mit \quad a = 0 - 1 \quad b = 0,1 - 0,6$$

$$M''' = Co \quad mit \quad a = 0 - 0,3 \quad b = 0,1 - 0,6$$

sowie Mischungen mit den Kationen Cr, Fe, Co innerhalb der angegebenen Grenzen.

15 Vorteilhaft sind ferner Zusätze von B'' = (Pb, Zr, Ti) mit einem Anteil von bis zu 0,2 (siehe dazu auch die Beispielzusammensetzungen l) bis n). Zusätze in dieser Größenordnung setzen die chemischen Diffusionsgradienten herab und vermindern so eine chemische Wechselwirkung zwischen Verbindungselement und PZT-Keramik. Die Materialien können nach bekannten Verfahren mit Hilfe der Siebdrucktechnik zu Leiterbahnen in oder auf Aktoren oder Sensoren verarbeitet werden, wobei der Fügeprozeß nach der Herstellung des Keramikkörpers oder gleichzeitig mit der Herstellung erfolgen kann.

### Beschreibung der Figuren

Die Figur 1 zeigt das Röntgenbeugungsdiagramm des im Ausführungsbeispiel 1 genannten Pulvers (LCC-A) nach einer Temperaturbehandlung von 3 Stunden bei 900 °C.

- 5 Das auftretende Beugungsmuster ist der Perowskitstruktur zuzuordnen, zusätzliche Röntgenreflexe anderer kristalliner Phasen sind nicht erkennbar. Bei höheren Kupferkonzentrationen bilden sich komplexe Kuprate, die aber ebenfalls eine hohe Leitfähigkeit besitzen und  
10 einer Anwendung nicht hinderlich sind.

In Figur 2 sind die Korngrößenverteilungen von Pulvern mit verschiedener Zusammensetzung dargestellt. Nach der Herstellung liegen Korn-Agglomerate mit einem Durchmes-

- 15 ser bis zu etwa 20 µm vor, die nach kurzer Mahldauer von 2 Stunden in einer Planetenmühle (PM) zerstört sind. Die Pulver weisen dann jeweils sehr einheitliche Korngrößenverteilungen mit mittleren Korngrößen ( $d_{50}$ ) von 1-2 µm auf. Bei weiterer Mahlung in einer Planeten-  
20 mühle erreichen die mittleren Partikelgrößen mit ca. 0,8 µm nur geringfügig kleinere Werte. Insgesamt weisen regelmäßig über 80 % der Partikel eine Partikelgröße zwischen 0,2 und 7 µm auf.

- 25 Figur 3 zeigt beispielhaft fünf Sinterkurven perowskitischer Keramikproben, die an gepressten Probekörpern gemessen wurden. Eine anfängliche Schrumpfung bei 600-700 °C ist auf die Zersetzung von Karbonatresten in den kalzinierten Pulvern zurückzuführen, die sich bei  
30 der Zersetzung der Zitratsalze bilden können. Bei höheren Temperaturen setzt die eigentliche Schwindung

zwischen 800 und 900 °C ein. Bereits bei 900 °C ergeben sich Längenschrumpfungen zwischen 20 und 30 %.

Die Morphologie einer Sinterprobe, die aus einer keramischen Paste des oben genannten Kontaktierungsmaterials (LCC-B) besteht und bei 900 °C für zwei Stunden gesintert wurde, ist in Figur 4 wiedergegeben. Die einzelnen Keramikpartikel sind bereits bei dieser Temperatur sehr gut miteinander versintert und bilden ein stabiles, durchgehendes Netzwerk mit hoher Leitfähigkeit.  
5  
10 Die Primärkörner der Keramik haben einen mittleren Durchmesser von 0,5-1 µm.

Figur 5 zeigt Messungen des Schrumpfungsverhaltens an gepreßten Probekörpern. Die in Figur 4 wiedergegebenen Längenänderungen zeigen zwar das Potential der Materialien und deren tendenzielles Sinterverhalten, die Schwindung beispielsweise während eines Fügeprozesses einer Hochtemperatur-Brennstoffzelle kann jedoch nur unter realitätsnahen Bedingungen getestet werden. Für diesen Zweck wurde eine solche Brennstoffzelle mit einer Paste aus dem Kontaktierungsmaterial LCC-A aus dem Ausführungsbeispiel 1 beschichtet, mit einem Glaslot abgedichtet und zwischen ober- und unterseitigen Interkonnektorplatten zur Simulation einer Zellenstapelung in einen Ofen mit optischer Beobachtungsvorrichtung gesetzt. Während des Fügens wurde eine geringe Last auf den Komponentenverbund aufgebracht, und die Änderung der Kontaktschicht- und Glaslotdicke gemessen.  
15  
20  
25  
30 Aus den Kurvenverläufen der Figur 5 ist ersichtlich,

daß bei einem realen Einsatz die Kontaktsschicht um ca. 40 % schwindet. Ferner ist die Schwindung der Keramik gut an das Sinterverhalten der verwendeten Glaslote angepaßt.

## P a t e n t a n s p r ü c h e

- 
1. Verfahren zur Herstellung eines keramischen Werkstoff mit den Schritten:
    - a) in einer wäßrigen Lösung umfassend einen Metallkomplexbildner wird
      - wenigstens eine Verbindung aus der Gruppe  $A' = (\text{Y, Sc, Ce, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd})$  als Nitrat und/oder Karbonat, und
      - wenigstens eine zweite Verbindung aus der Gruppe  $B = (\text{Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Bi, Pb, Sb, W, Zr})$  als Nitrat oder Karbonat gelöst;
    - b) die wäßrige Lösung wird erwärmt, wobei sich der Metallkomplexbildner zersetzt und ein keramischer Werkstoff gebildet wird.
  2. Verfahren nach vorhergehendem Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens eine dritte Verbindung aus der Gruppe  $A'' = (\text{Mg, Ca, Sr, Ba})$  als Nitrat und/oder Karbonat in der wäßrigen Lösung gelöst wird.
  3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem eine Polykarbonsäure als Metallkomplexbildner eingesetzt wird.

4. Verfahren nach vorhergehendem Anspruch, bei dem Zitronensäure als Metallkomplexbildner eingesetzt wird.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem bis zu 700 °C erwärmt wird.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem der gebildete Werkstoff in einer Perowskitstruktur mit der allgemeinen Formel  $\text{ABO}_3$  vorliegt.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Stöchiometrie der Metalle in der wäßrigen Lösung gemäß der Formel:  
$$\text{A}'_{1-x-y} \text{A}''_x \text{B} \quad \text{mit}$$
$$0 \leq x \leq 0,6 \quad \text{und} \quad 0 \leq y \leq 0,2$$
eingestellt wird.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Stöchiometrie der Metalle aus der Gruppe M in der wäßrigen Lösung gemäß der Formel:  
$$\text{B}' = \text{B}'_{1-a-b} \text{B}''_a \text{B}'''_b$$
mit  
$$\text{B}' = (\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co})$$
$$\text{B}'' = (\text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Pb}, \text{Sb}, \text{W}, \text{Zr})$$
$$\text{B}''' = (\text{Cu}, \text{Bi})$$
$$0 \leq a \leq 1 \quad 0 \leq b \leq 0,8$$
eingestellt wird.

9. Keramischer Werkstoff, hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 6, mit der stöchiometrischen Zusammensetzung:  
 $A'_{1-x-y} A''_x B'_{1-a-b} B''_a B'''_b O_3$

5 mit

$A'$  = Y, Sc, Ce, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)

$A''$  = (Mg, Ca, Sr, Ba)

$B'$  = (Mn, Fe, Co)

$B''$  = (Ti, V, Cr, Ni, Zn, Pb, Sb, W, Zr)

10  $B'''$  = (Cu, Bi)

$0 \leq x \leq 0,6$        $0 \leq y \leq 0,2$

$0 \leq a \leq 1$        $0 \leq b \leq 0,8$

15 10. Keramischer Werkstoff, hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 6, mit der stöchiometrischen Zusammensetzung:

$A'_{1-x-y} A''_x Mn_{1-a-b} B''_a Cu_b O_3$

mit

$A'$  = (La, Pr, Nd)

20  $A''$  = (Ca, Sr)

$B''$  = (Cr, Fe, Co)

$0 \leq x \leq 0,4$        $0 \leq y \leq 0,1$

$0 \leq a \leq 0,6$        $0,1 \leq b \leq 0,6$

25 11. Keramischer Werkstoff, hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 6, mit der stöchiometrischen Zusammensetzung:

$A'_{1-x-y-z} Y_z A''_x B'_{1-a-b} B''_a Cu_b O_3$

mit

30  $A'$  = (La, Pr, Nd)

$A''$  = (Ca, Sr)

$B'$  = (Mn, Fe, Co)

B'' = (Sb, Pb, Zr, Ti)

0 ≤ x ≤ 0,8            0 ≤ y ≤ 0,1, 0,1 ≤ z ≤ 0,8

0 ≤ a ≤ 0,4            0,1 ≤ b ≤ 0,5

- 5        12. Keramischer Werkstoff, hergestellt nach einem Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 6, mit der stöchiometrischen Zusammensetzung:

A'<sub>1-x-y-z</sub> Y<sub>z</sub> A''<sub>x</sub> Mn<sub>1-a-b</sub> B''<sub>a</sub> Cu<sub>b</sub> O<sub>3</sub>

mit

10      A' = (La, Pr, Nd)

A'' = (Ca, Sr)

B'' = (Cr, Fe, Co)

0 ≤ x ≤ 0,8,            0 ≤ y ≤ 0,1            0,1 ≤ z ≤ 0,8

0 ≤ a ≤ 1            0,1 ≤ b ≤ 0,6

15

13. Verbindungselement für eine Brennstoffzelle, umfassend einen Werkstoff nach einem der Ansprüche 9 bis 12.

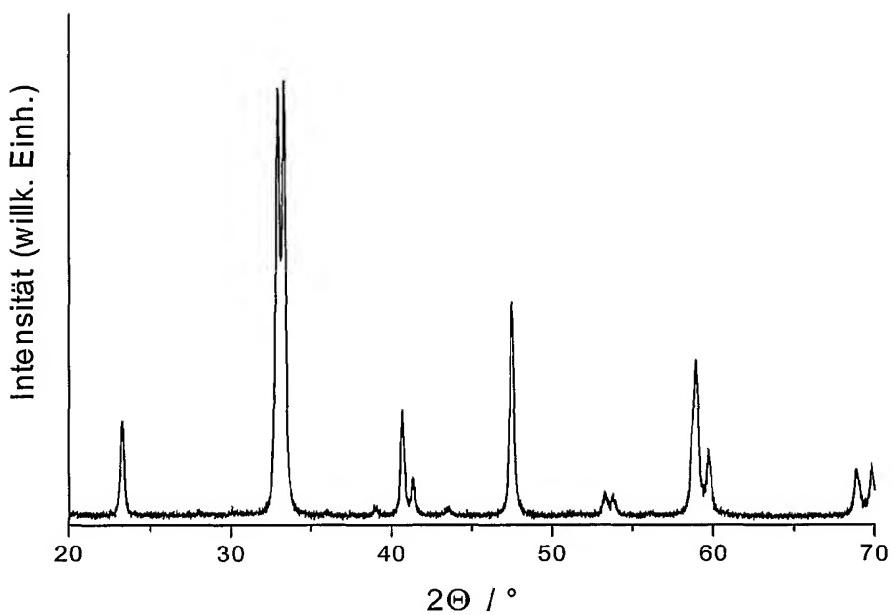
- 20      14. Brennstoffzellenstapel, umfassend wenigstens ein Verbindungselement nach vorhergehendem Anspruch 13.

- 25      15. Kontaktelement für eine Piezokeramik, umfassend einen Werkstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche 9 bis 12.

16. Keramisches Bauteil, umfassend eine Piezokeramik und wenigstens ein Kontaktelement nach vorhergehendem Anspruch 15.

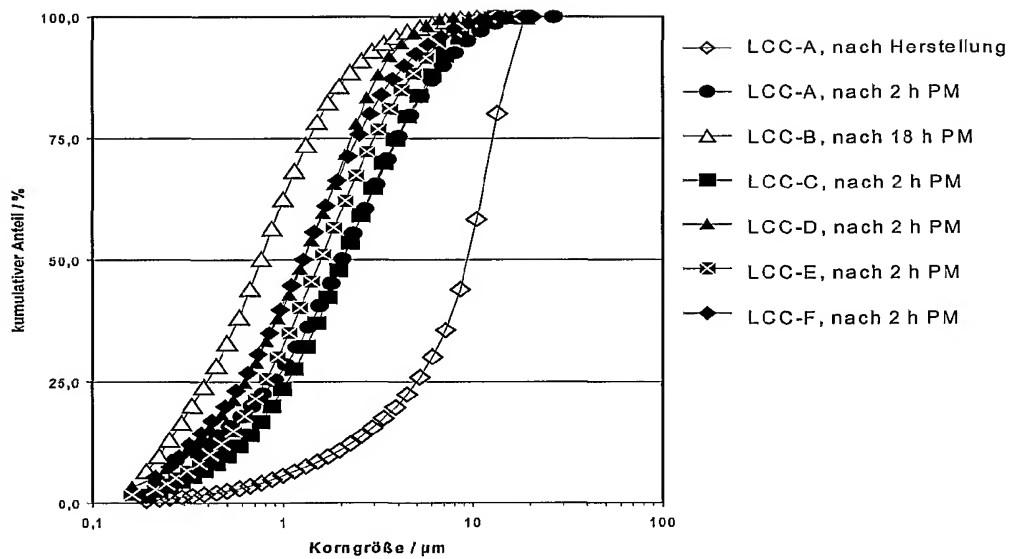
30

1/5



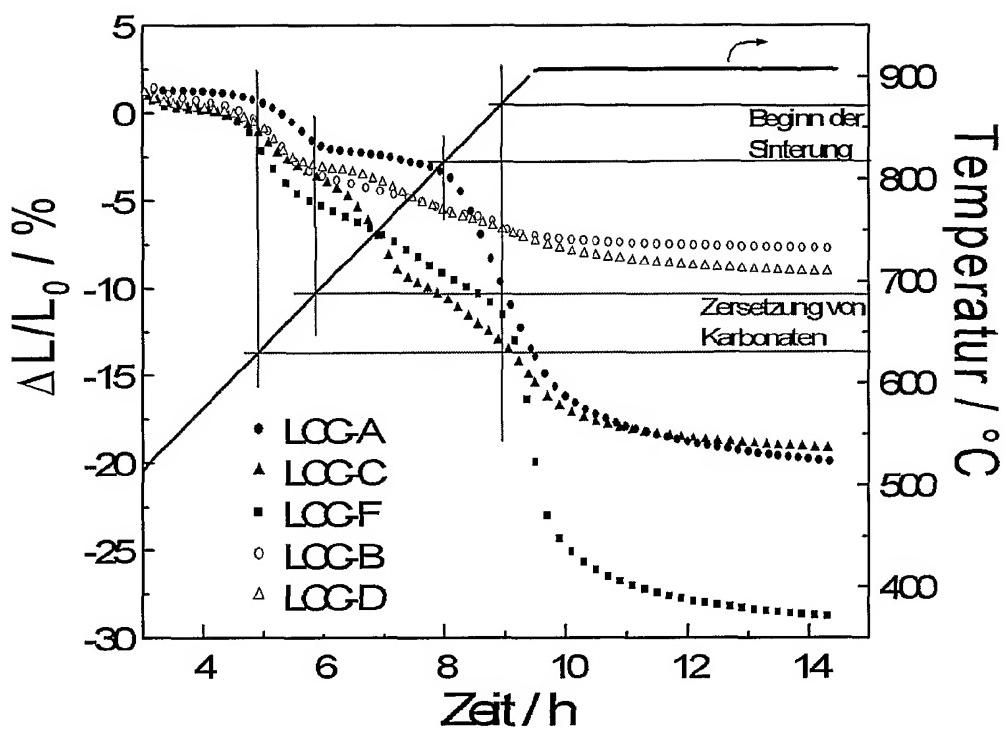
Figur 1

2 / 5



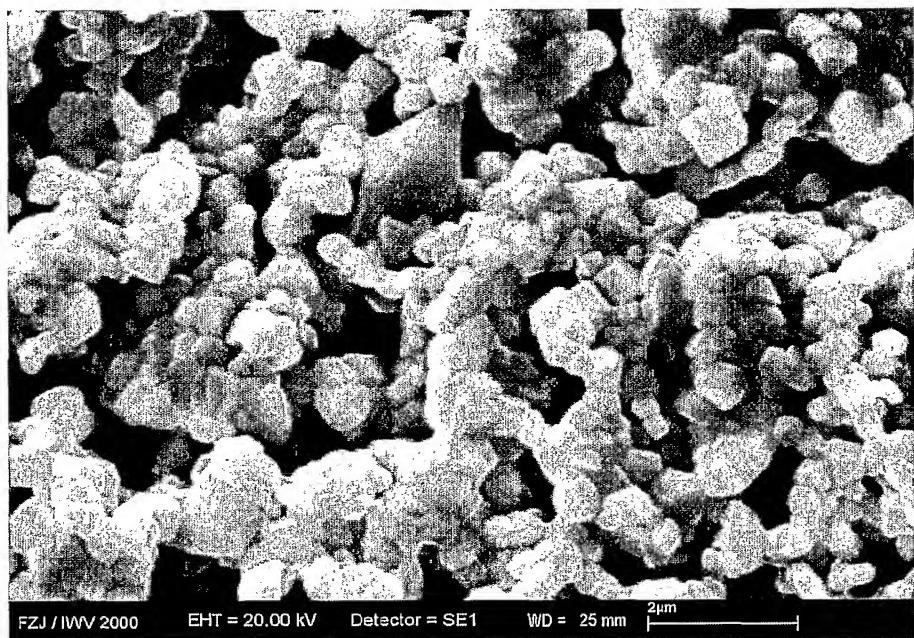
Figur 2

3 / 5



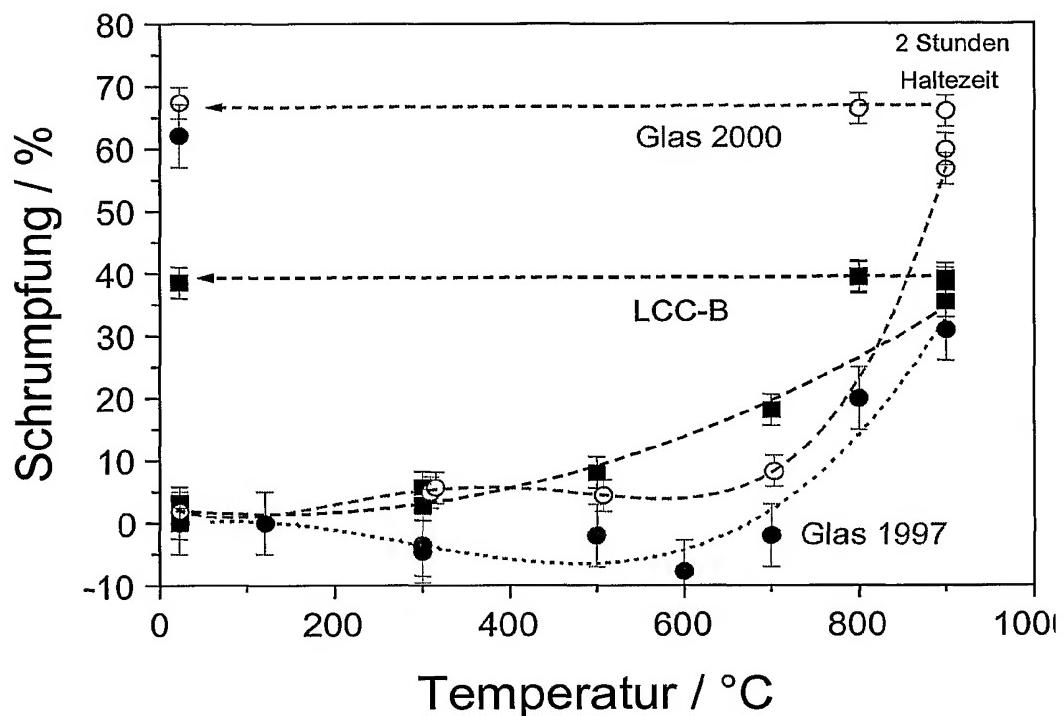
Figur 3

4 / 5



Figur 4

5/5



Figur 5

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No  
PCT/DE 01/04497

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

IPC 7 C04B35/50 C04B35/48 C04B35/624 H01M8/12 C01B13/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C04B H01M C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 534 468 A (STEPHENSON RONALD R) 9 July 1996 (1996-07-09) claim 1 column 2, line 29 - line 50 column 3, line 55 -column 4, line 10 ---	1-12
X	JP 07 187841 A (NGK INSULATORS LTD) 25 July 1995 (1995-07-25) page 5; table 1 ---	9-12
X	STAMBOLOVA, I. ET AL: "The effect of Ca, Sr, and Ba substitutions on the morphology and electrical resistivity of La <sub>1-x</sub> A <sub>x</sub> CuO <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> thin films" VACUUM (1996), 47(10), 1239-1242 , XP002196615 column 1, line 1 - line 19 ---	9-16
	-/-	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 April 2002

Date of mailing of the international search report

14/05/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zimpfer, E

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/DE 01/04497

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WANG, K. Y. ET AL: "Structural, magnetic, and transport properties in a Cu-doped La <sub>0.7</sub> Ca <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub> system" JOURNAL OF APPLIED PHYSICS (2001), 90(12), 6263-6267 , XP002196616 column 1 -column 2 ---	9-12
A	US 5 196 388 A (SHYU LIEH-JIUN) 23 March 1993 (1993-03-23) column 3, line 24 -column 4, line 22 ---	1-8
A	DE 198 34 423 A (SIEMENS MATSUSHITA COMPONENTS) 3 February 2000 (2000-02-03) page 3, line 31 - line 62 ---	9-16
A	US 5 614 127 A (ELANGOVAN S ET AL) 25 March 1997 (1997-03-25) column 2, line 5 - line 34 ---	9-16
A	RALPH, J. M. ET AL: "Materials for lower temperature solid oxide fuel cells" JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE (2001), 36(5), 1161-1172 , XP002196617 page 1165 -page 1167 -----	9-16

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

ational Application No

PCT/DE 01/04497

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5534468	A 09-07-1996	US	5407618 A	18-04-1995
JP 07187841	A 25-07-1995	NONE		
US 5196388	A 23-03-1993	NONE		
DE 19834423	A 03-02-2000	DE	19834423 A1	03-02-2000
US 5614127	A 25-03-1997	US	5958304 A	28-09-1999

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/DE 01/04497

**A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 IPK 7 C04B35/50 C04B35/48 C04B35/624 H01M8/12 C01B13/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
**IPK 7 C04B H01M C01B**

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 534 468 A (STEPHENSON RONALD R) 9. Juli 1996 (1996-07-09) Anspruch 1 Spalte 2, Zeile 29 - Zeile 50 Spalte 3, Zeile 55 - Spalte 4, Zeile 10 ---	1-12
X	JP 07 187841 A (NGK INSULATORS LTD) 25. Juli 1995 (1995-07-25) Seite 5; Tabelle 1 ---	9-12
X	STAMBOLOVA, I. ET AL: "The effect of Ca, Sr, and Ba substitutions on the morphology and electrical resistivity of La <sub>1-x</sub> A <sub>x</sub> CuO <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> thin films" VACUUM (1996), 47(10), 1239-1242 , XP002196615 Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 19 ---	9-16



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19. April 2002

14/05/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zimpfer, E

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen  
PCT/DE 01/04497

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WANG, K. Y. ET AL: "Structural, magnetic, and transport properties in a Cu-doped La <sub>0.7</sub> Ca <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub> system" JOURNAL OF APPLIED PHYSICS (2001), 90(12), 6263-6267 , XP002196616 Spalte 1 -Spalte 2 ---	9-12
A	US 5 196 388 A (SHYU LIEH-JIUN) 23. März 1993 (1993-03-23) Spalte 3, Zeile 24 -Spalte 4, Zeile 22 ---	1-8
A	DE 198 34 423 A (SIEMENS MATSUSHITA COMPONENTS) 3. Februar 2000 (2000-02-03) Seite 3, Zeile 31 - Zeile 62 ---	9-16
A	US 5 614 127 A (ELANGOVAN S ET AL) 25. März 1997 (1997-03-25) Spalte 2, Zeile 5 - Zeile 34 ---	9-16
A	RALPH, J. M. ET AL: "Materials for lower temperature solid oxide fuel cells" JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE (2001), 36(5), 1161-1172 , XP002196617 Seite 1165 -Seite 1167 -----	9-16

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Verö

, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 01/04497

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5534468	A	09-07-1996	US	5407618 A		18-04-1995
JP 07187841	A	25-07-1995	KEINE			
US 5196388	A	23-03-1993	KEINE			
DE 19834423	A	03-02-2000	DE	19834423 A1		03-02-2000
US 5614127	A	25-03-1997	US	5958304 A		28-09-1999